# ◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-284335

®Int.Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

②公開 平成3年(1991)12月16日

B 01 D 71/64 61/36 8822-4D 8014-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

の発明の名称 非対称性分離膜及び浸透気化分離法

②特 願 平2-82996

**匈出** 頭 平2(1990)3月31日

②発明者中谷 政之 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉

研究所内

②発明者 松尾 信 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉

研究所内

@発 明 者 中 川 貫 次 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉

研究所内

#### 明細書

1. 発明の名称

非対称性分離膜及び浸透気化分離法

- 2. 特許請求の範囲
  - (1) 一般式

$$\left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ \end{array} \right\}$$

(但し、一般式(!)において、Aは芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2価の芳香族残基である)で示される反復単位を40モル%以上有し、そして、その残部が一般式

(但し、一般式 (Ⅱ) において、B は芳香族ジアミンからアミノ基を除いた 2 価の芳香族残基である) で示される反復単位である、芳香族ポリイミ

ドで形成されている非対称性分離膜。

(2) 請求項第1項の非対称性分離膜の片面に、 有機化合物混合液を直接に接触させて、有機化合 物混合液中の少なくとも一種の有機化合物が、前 記非対称性分離膜内を選択的に浸透・透過される ことによって、前記非対称性分離膜を透過した有 機化合物を蒸気として分離することを特徴とする 有機化合物混合液の浸透気化分離方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン化合物とから得られた特定の芳香族ポリイミドからなる非対称性分離膜(極めて薄い緻密層と比較的厚い多孔質層とを一体に有している平膜、中空糸膜など)に係わるものである

さらに、この発明は、複数の有機物化合物の混合液を前記の芳香族ポリイミドからなる非対称性 分離膜と直接に接触させて、前記混合液中の少な

## 〔従来技術の説明〕

従来、有機化合物混合液を各成分に分離する方法として、蒸留法が知られている。しかし、蒸留法では、共協混合物、あるいは近認点混合物、熱で化学変化を起こし易い有機化合物を分離することは、極めて困難であった。

これらの問題点を解決するために、分離腹を用いて分離する方法が研究されている。分離腹を用いて有機物水溶液を混縮、分離する方法にて有機物水溶液の温縮に対してながの低温度の有機物水溶液の湿縮に対して、有機物水溶液を分離腹と接触させて特定の透透圧の差で選択的に透過させる逆透法が開いられてきた。しかしながら、逆浸透法が離液の没透圧以上の圧力を加える必要があるために、

オノマー系高分子腹を使用する分離方法、特開昭 59-30441号公報に、ポリアミド腹を使用 する分離方法が例示されている。

しかしない。 がら、ペーパンではにかれて、 のの一のでは、パースでは、できるでは、できるでは、ないでは、できるでは、ないでは、ないのでは、ないのでは、ないののでは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののは、ないののでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでである。

## 〔解決すべき問題点〕

この発明の目的は、前記の浸透気化法に好適に 使用することができる新規な芳香族ポリイミド製 の非対称性分離腹を新たに提供すること、および その非対称性分離腹を使用する有機化合物混合液 の浸透気化法において、公知の浸透気化法におけ 没透圧が高くなる高温度の有機物水溶液について 適用できないのであり、従って分離可能な有機物 水溶液の温度節囲に限界がある。

前述の浸透気化法についは、従来、多くの提案 がなされている。

例えば、ベンゼンーシクロヘキサン混合溶液、 又は、ベンゼンーヘキサン混合溶液の分離につい ては、特開昭52-111888号公報に、アイ

る欠点もなく、有機化合物混合液から少なくとも 一種の有機化合物を、効率的および選択的に浸透 気化法で分離することができ、しかも、工数的に 長期間実施できる浸透気化分離方法を提供するこ とである。

(問題点を解決するための手段)

第1の発明は、一般式

$$\left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right$$

(但し、一般式(I)において、Aは芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2価の芳香族残基である)で示される反復単位を40モル%以上有し、そして、その残部が一般式

$$\left[\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}\right] \left[\begin{matrix} 0 \end{matrix}\right] \left[\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}\right] \left[\begin{matrix} 0$$

〔但し、一般式(Ⅱ)において、Bは芳香族ジア

ミンからアミノ基を除いた2個の芳香族残基である〕で示される反復単位である芳香族ポリィミドで形成されている非対称性分耀膜に関する。

また、第2の発明は、前記の耐熱性の非対称性分離腹の片面に、有礙化合物混合液を直接に接位させて、有礙化合物混合液中の少なくとも一穏の有礙化合物が、前記非対称性分離腹内を選択的に设透・透過されることによって、前記非対称性分離腹を透過した有機化合物を蒸気として分離することを特徴とする有礙化合物混合液の设透気化分離方法に関する。

以下、この発明の各要件についてさらに詳しく説明する。

本発明の非対称性分離膜の形成に使用される芳香族ポリィミドは、一般式

で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物また

前記の芳香族ポリイミドは、例えば、芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とを、フェノール系有機溶媒中に均一に溶解させて、その溶液を約150~250℃の高温に加熱するか、あるいは、約10~100℃程度の低温でイミド化剤の存在下に反応させるかして、前記溶液中の両成分を重合およびイミド化することによって製造することができる。

前記一般式(Ⅱ)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、2.3.3'.4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3.3'.4.4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

前記のピフェニルテトラカルボン酸類としては、2.3.3',4'-又は3.3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸又はそれらの酸二無水物、あるいは、それらの酸の塩または低級アルコールエステル化物等を挙げることができる。

前記の芳香族テトラカルボン酸成分は、前記の 一段式(Ⅲ)で示される芳香族テトラカルボン酸 はその誘導体(そのテトラカルボン酸、その酸の低級アルコールエステル化物など)を40モル%以上、特に45~100モル%含有し、そして、その残部がピフェニルテトラカルボン酸類である 芳香族テトラカルボン酸成分と、

芳香族ジアミン化合物、特にベンセン環を2個以上有する芳香族ジアミンを主成分として(好ましくは60モル%以上、特に80モル%以上)含有する芳香族ジアミン成分とを、略等モル重合およびィミド化して得られる、フェノール系の有機容媒などに可溶性である高分子量の芳香族ポリィミドである。

この発明において非対称性分離腹の製造に使用される可溶性の芳香族ポリィミドは、前記の一般式(I)で示される反復単位が50~100モル%であることが特に好ましく、また、特に、一般式(I)で示される反復単位が70~100モル%、特に80~100モル%であることが、非対称性腹の製膜性および紡糸性がよいという点においてさらに好ましい。

二無水物またはその誘導体およびピフェニルテトラカルボン酸類と共に、ピロメリット酸又はその酸二無水物、2.2-ピス(3.4-ジカルボキシフェニル)プロパン又はその酸二無水物、ピス(3.4-ジカルボキシフェニル)メタン又はその酸二無水物、3.3'、4.4'-ベンプフェノンテトラカルボン酸又はその酸二無水物、あるいは、3.3'、4.4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸又はその酸二無水物が、少ない割合(全方香族テトラカルボン酸成分に対して20モル%以下、特に10モル%以下の割合)であれば、併用されていてもよい。

前記ペンゼン環を2個以上有する芳香族ジアミン化合物としては、例えば、4.4'ージアミノジフェニルエーテル、3.4'ージアミノジフェニルエーテルなどのジアミノジフェニルエーテル類、 o ージアニシジン、 o ートリジン、 m ートリジンなどのジアミノビフェニル類、 ジアミノジフェニルスルホン類、 ジアミノジ ボンゾチオフェン類、 ジアミノチオキサンテン類、

ジアミノジフェニルアルカン (メタンまたはアルアルカン (メタンまたはアンスンの『ベンゼン競を 2 個有する 芳香族 ジアミン化合物』、あるいは、ジ(アミノフェニル) べいがない 『ベンゼン 現を 3 個有する 芳香 はいれる アミノフェノキシ) にいい スルホン 類 などで できる できる。

なお、芳香族ジアミン成分は、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミンなどのフェニレンジアミンなどのフェニレンジアミンが少ない倒合(好ましくは15モル %以下、特に好ましくは10モル%以下の倒されていてもよく、また、3.5-ジアミノ安合酸、2.6-ジアミノ安合酸なンジアミノなない。少ない倒合(好ましくは30モル%以下の倒合)で含有されていてもよい。

1 秒~2 0 時間程度の無処理またはエージング処理をすることが適当である。前記の無処理が 2 5 0 ℃以上の高温で充分に行われる場合には、非対称性分離腹を形成している芳香族ポリイミドが一部無契語されて、特に溶媒に対して、不溶化したり、彫潤しなくなったりして、耐薬品性、耐久性が向上するので好ましい。

この発明で使用する非対称性分離膜は、厚さが 約0.001~5μmの均質層(緻密層)と、厚さ が約10~2000μmの多孔質層とを退統的に 一体に有する平限状分離膜、中空糸分離膜などで あればよい。

この発明の非対称性分離腺は、水気、ヘリウム、 一酸化炭気、炭酸ガス、メタンなどガスの混合ガスをその腺の片面に供給することによって、透過 関から少なくとも一粒のガスを選択的に得るような、混合ガスのガス分離を行うことができ、例えば、この発明の非対称性分離腺は、刻定温度;2 5 て、および測定圧力;1~2 kg/ cd である測定 条件で、それぞれ純ガスを用いてガス透過性能を

前記の非対称性分離腹の製造法において、温式で製造された非対称性分離腹は、適当な有機など(例えば、メタノール、エタノール、プタノールなどの低級アルコール類、および、ローヘキサン、ローヘブタン、式炭化・カーへキサンなどの脂肪族又は脂質を変え、空気などの気体の雰囲気下、約150~400℃、特に180~350℃の温度で

別定した場合に、そのヘリウムガスの透過速度 (PHe)が約0.1~10×10<sup>-4</sup>cal(STP)/ cd·sec·caHgであって、分離性能〔ヘリウムガスの透過速度と6フッ化硫黄ガスの透過速度との 比(PHe/PSF。)〕が3~20程度のガス分離 性能を示す。

この発明の非対称性分離膜は、有機化合物混合液を使用して浸透気化分離を行った場合に、選択的に透過する有機化合物の透過量 Q が、約 0. 1 ㎏ / ㎡・Hr以上、特に約 0. 2 ~ 5 ㎏ / ㎡・Hr程度であって、透過した有機化合物と透過しなかって有機化合物との分離性能(後で述べる分離係数)が、5以上、特に10~10000、さらに15~9000程度であることが好ましい。

この発明の设透気化分離法は、

(a) 前述の芳香族ポリイミドからなる非対称性 分離限(平膜状、中空糸状)が内蔵されている分 離限モジュールに、有機化合物混合液を供給し、 そして、有機化合物混合液を分離膜モジュール内 の前記非対称性分離腹の供給倒と直接に接放させ、 (D) 前記非対称性分選顧の透過個を、必要であれば、キャリヤーガス(スイーブガス)を流しながら、あるいは、分選限モジュールの外部に設立された対理にポンプなどと辺結して対圧状と辺結して対阻として対路に分選した方のは分別では、少なくとも一型の有機化合物を選択的に没透・透過させて気化させて分離し、

この発明の分離法では、分離限モジュールへ供 給される有機化合物混合液は、約0~120℃、 特に好ましくは20~100℃程度の温度である ことが好ましい。

この発明の分離法では、分離方法に適用される 圧力が、過常、分離限の透過個の圧を供給個の圧 よりも低圧とし、供給個の圧を大気圧~60kg/ cd、好ましくは大気圧~30kg/cdとすることが 好ましい。

この発明における有綴化合物混合液の没透気化方法を適用することができる有綴化合物混合液としては、超々の有綴化合物の組み合わせがあるが、例えば、各有綴化合物に共溶点が存在するために通常の蒸留法では分離できない有綴化合物同士の混合物、各有級化合物の溶点が相互に接近しているために蒸留分離が非常に從しい有綴化合物同士

の混合物の場合などに特に有効である。

また、有機化合物混合液はその全てが相互に均一に溶解していてもよいし、一部が溶解度を越えて分離して懸濁状態になっていてもかまわない。ただし、有機化合物を含む混合液は、その混合状態で没送気化分離を行う際の温度および圧の条件下において、液状であることが必要である。

共協点が存在する有額化合物の混合液としては、例えば、ベンゼン/シクロへキサン、ベンゼン/シクロへキサン、マセトン/クロロホルム(トリクロメタン)、エタノール/シクロへキサン、ブタノール/シクロへキサン、クロロホルム/ノルマルへキサン、エタノール/ベンゼン、エタノール/トルエン、キシレン異性体混合液などの混合液を挙げることができる。

また、ශ点の差が約20℃以下、特に10℃以下であってශ点が相互に近接している有概化合物 混合液としては、例えば、エチルベンセン/スチ レン、パラクロルエチルベンセン/パラクロルス チレン、トルエン/メチルシクロヘキサン、プタ ジエン/プテン領、プタジエン/ブタン領、ノル マルプテン-1/イソプテンなどが挙げられる。

前記の有礙化合物混合液は、上記のような二成分系の混合液ばかりでなく、三成分系以上の多成分系の混合液であっても適用することが可能である。

本発明の没送気化分離法では、前記の有礙化合 物混合液の組成比は、特に限定されるものではな く、任意の割合の有礙化合物の混合液を分離又は 総組することができる。

前記の分離限モジュールの构造、形式などは、 特に限定されるものではないが、例えば、特に限 定されるものではないが、 ブレートアンドフレー ム型モジュール、スパイラル型モジュール、 中空 糸腹型モジュールなどであることが好ましい。

# (実施例)

以下、この発明の非対称性分離限、およびその 分離限を使用する设逸気化分離法に関する実施例 を示し、さらに詳しくこの発明を説明する。 実施例において、透過速度 Q および分離係数 α は、膜を透過した気化成分を冷却・凝縮させて採集し、その重量を測定し、そして、凝縮液中に内部で準を加え、TCDーガスクロマトグラフィーによって有機化合物 X および Y の重量比が測定され、次に示す計算式によって算出された。

透過量 Q = 単位時間当たりの透過量(kg/lfr) 非対称性分離膜の膜面積(㎡)

分離係数α= 機給液中の各有機化合物の重量比

実施例において、芳香族テトラカルボン酸成分 および芳香族ジアミン成分に使用される各化合物 の略記号を以下に示す。

〔<u>芳香族テトラカルボン酸成分</u>〕

s-BPDA : 3,3',4,4'ーピフェニルテトラカルポン 酸二無水物

DSDA ; 3,3',4,4'ージフェニルスルホンテトラ

カルボン酸二無水物

(芳香族ジアミン化合物)

回転粘度;ポイズ)を第1表にそれぞれ示す。

前述のようにして得られた芳香族ポリイミド溶液を使用して、第1妻に示す組成の凝固液(エタノール、0℃)、並びに中空糸の引取り速度10m/分による湿式製膜法を行った後、アルル及び脂肪族炭化水素(nーキサンンで、第1妻に示す熱処理温度で60分および、第1妻に示す形状(中空糸の内なる非対称性の中空糸分離膜をそれぞれ製造した。

#### 実施例7~12

実施例1~6で製造された長さ7.5 cmの非対称性中空系分離膜をそれぞれ4本づつ東ねて糸束を形成し、それらの糸束の一方の端部をエポキシ樹脂で封止し、中空糸束エレメントをそれぞれ作成し、有機化合物混合液を供給する導入口と、未透過物の取り出し口および透過物の取り出し口を有する容器内へ前記中空糸束エレメントを内設して、分離膜モジュールをそれぞれ製造した。

前記の分離膜モジュールへ第2表に示す組成、

DADE; 4.4'ージアミノジフェニルエーテル

DADM: 4,4'ージアミノジフェニルメタン

TSN : 2.8-ジメチルー3.7-ジアミノジベンゾチ オフェンー5.5-ジオキサイド、2.6-ジメ

チルー3.7-ジアミノジベンゾチオフェン -5.5-ジオキサイド、4.6-ジメチルー3.

7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジ

オキサイドの異性体混合物

BAPB : 4,4'-ジ (4-アミノフェノキシ) ピフェ

ニル

DABA: 3.5-ジアミノ安息香酸

#### 実施例1~6

第1表に示す仕込み比(組成 モル%)からなる酸成分とジアミン成分とを略等モル使用して、パラクロフェノールの有機極性溶媒中で、第1表に示す重合温度および重合時間で、重合およびイミド化して芳香族ポリイミド溶液を製造した。

前述のようにして生成した各芳香族ポリイミド 溶液のポリマー濃度および溶液粘度(100℃の

および温度の有機化合物混合液を供給し、分離膜 モジュール内の中空糸エレメントの中空糸内部を 3トール以下の減圧状態で、浸透気化を行い、透 過物蒸気を冷却し、回収した。

その浸透気化における透過速度Qおよび各有機 化合物の分離係数αを第2表に示す。

## 実施例13

実施例 5 で製造した非対称性中空糸分離膜を エタノールとシクロへキサンとの混合液(重量を が1:1である)からな処理溶行った。 前述の でで20時間浸漬する処理を行った。 前述のの 理を行った非対称性の中空糸分離膜を30℃2 0時間乾燥した後、実施例 5 と同様にし分離膜 ・ジュールをそれぞれ製造し、その分離性能を 例定した。

その結果を第2表に示す。

第 1 麦

	<b>酸成分(%)</b> DSDA 3-8PDA	フー <u>仕込みモル比</u> ジアミン成分(%) DADE TSN BAPB DADM DABA	型合条件 温度 時間 (T) (Hr)	# <u>リイミド溶液</u> 濃度 回転粘度 (ut%) (ポイズ)	製膜条件 磁固被组成 EtOH水溶液	中空糸の熱 処理温度 (で)	中空来のサイズ 外径 肉厚 (μ) (μ)
実施例1	100 —	10 90 — — —	180 10 180 10	15 1500 15 1500	6 0 容量% 6 0 容量%	3 0 0 3 2 0	3 5 0 7 0 3 4 0 7 0
実施例3	50 <b>50</b> 50 50		180 10 180 10	15 1200 15 1200	60容量% 60容量%	3 0 0 3 2 0	3 7 0 7 0 3 6 0 7 0
実施例 5 実施例 6	100	60 — 80 — —	180 10 180 15	2 1 1 5 0 0 1 5 1 0 0 0	60容量% 60容量%	2 2 0 2 0 0	4 0 0 7 0 3 8 0 7 0

#### 第 2 表

	中空糸の種類	1	中梦	<b>☀</b> の	分.	<b>芦</b> 性	<b>E</b>
	(実施例)	温度で	ジーシクロ (重量比 透過速度Q kg/mHr	ヘキサン(Cx) <u>1:1)</u> 分離係数α ベンゼン C x	温度で	タノールーシ (重量比 透過速度 Q kg/㎡Br	クロヘキサン <u>1:1)</u> 分離係数 a <u>E t O H</u> C x
実施例 7 実施例 8	実施例 1	7 3 7 3	0. 4 3 0. 3 5	6. I 1 0. I	=		
実施例 9 実施例10	実施例3	=			9 0 9 0	0.82 0.77	5 8 8 3
実施例11 実施例12 実施例13	実施例 5				9 0 9 0 9 0	2.53 0.85 2.48	6 2 6 0 6 0

# 実施例14~19

実施例1~6で得られた非対称性の中空糸分離 膜を使用して、実施例7と同様にしてガス分離膜 モジュールをそれぞれ製造した。

前述のようして製造された各ガス分離膜モジュールに、1~2kg/cdのヘリウムガス、または、6フッ化硫黄ガスを、25℃で供給して、それぞれのガス分離膜モジュールのガス透過速度をそれぞれ測定した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

実	中空糸膜	ガス透	過性能
施	の種類	ガス透過速度	ガス分離性能
64	実施例)	P He (×10-4)	PHe/PSF.
14	実施例 1	3. 3	4. 9
15	実施例2	0.83	7. 3
16	実施例3	3. 2	7. 3
17	実施例 4	1. 2	8. 2
18	実施例 5	5. 2	7. 8
19	実施例 6	0. 8 2	5. 1

## 〔本発明の作用効果〕

特許出願人 字部興産株式会社